

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-151572

(43)Date of publication of application : 23.05.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
H01M 8/10  
// H01M 8/00

(21)Application number : 2001-348550

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 14.11.2001

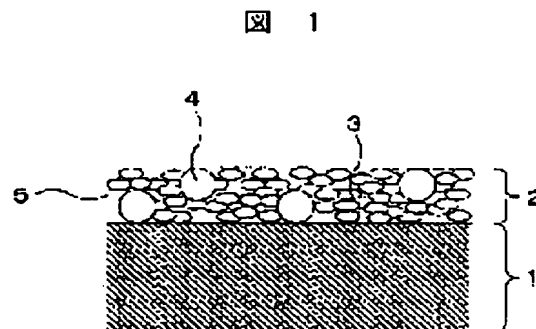
(72)Inventor : YAMAUCHI HIROSHI  
KONO KAZUSHIGE  
SAITO YUKIO  
YAMADA NORIO  
HIGASHIYAMA KAZUHISA

## (54) METAL SEPARATOR OF SOLID HIGH POLYMER ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a separator of a solid high polymer electrolyte fuel cell, which maintains its battery performance over a long period of time by making the metal separator high corrosion proof at a low cost.

SOLUTION: It is the separator of the solid high polymer electrolyte fuel cell, which suppresses the path of water and oxygen penetrating a covering layer 2, by forming the covering layer 2 in a metal layer 1 and by forming resin 5 added with a coupling agent in this covering layer 2 and electricity conductive material 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.04.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3723495

[Date of registration] 22.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-151572

(P2003-151572A)

(43)公開日 平成15年5月23日(2003.5.23)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B 5 H 0 2 6
	8/10	8/10	
// H 0 1 M 8/00		8/00	Z

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願2001-348550(P2001-348550)

(22)出願日 平成13年11月14日(2001.11.14)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 山内 博史

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 河野 一重

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 100068504

弁理士 小川 勝男 (外2名)

最終頁に続く

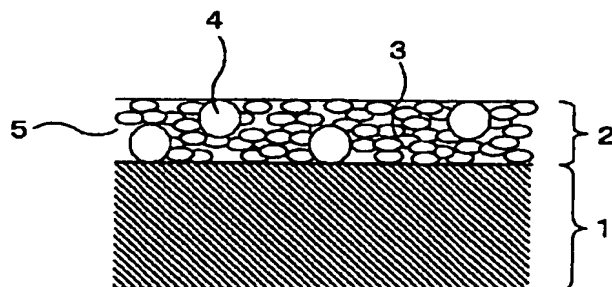
(54)【発明の名称】 固体高分子電解質型燃料電池の金属セパレータ

(57)【要約】

【課題】金属セパレータを高耐食し、長期にわたって電池性能が維持され、かつ低コストの固体高分子電解質型燃料電池のセパレータの提供。

【解決手段】金属層1に被覆層2を形成し、この被覆層2にカップリング剤を添加した樹脂5と導電材3とを形成し、被覆層2を透過する水や酸素のバスを抑制した固体高分子電解質型燃料電池のセパレータ。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータが1種類以上の金属からなる金属層で形成されており、該金属層の一部あるいは全体が導電材と樹脂との混合物からなる被覆層により被覆されており、該被覆層はカップリング剤、または、酸素・水捕捉剤の少なくとも1つを含むことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータ。

【請求項2】 前記カップリング剤がシラン系、チアネート系、アルミネート系カップリング剤の1種以上からなる請求項1に記載の固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータ。

【請求項3】 前記被覆層がポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化エチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィドおよびこれらの共重合体から選ばれた1種以上で構成されている請求項1に記載の固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータ。

【請求項4】 前記被覆層の金属層と接する前記樹脂が非フッ素系樹脂またはこれを含む樹脂で第一層が形成され、該第一層の上面にはフッ素系樹脂またはこれを含む樹脂で第二層を形成された請求項1または3に記載の固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータ。

【請求項5】 前記酸素・水捕捉剤がアルミニウム粉体、チタン粉体、ジルコニウム粉体、タンタル粉体、ニオブ粉体の少なくとも一種で構成されている請求項1に記載の固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータ。

【請求項6】 前記被覆層の表面が撥水处理されている請求項1～5のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータ。

【請求項7】 前記金属セバレータを形成する金属層がステンレス鋼、ニッケル、ニッケル基合金、チタン、チタン基合金、ニオブ、ニオブ基合金、タンタル、タンタル基合金、タングステン、タングステン基合金、ジルコニウム、ジルコニウム基合金の少なくとも1つの金属が金属層の最外表面を形成している請求項1～6のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータ。

【請求項8】 前記被覆層は、黒鉛または非晶質炭素を含む導電材と、水に対する臨界面張力( $\gamma C$ )が30 DYN/CM以下の樹脂を含む撥水性導電層が形成されている請求項1～7のいずれかに記載の固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータ。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、分散電源、電気自動車用電源等に用いられる固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質型燃料電池で使用され

るセバレータ材料は、大きく分けて炭素系と金属系が存在する。

【0003】 炭素系は、例えば、緻密黒鉛材料を切削加工して流路やマニホールドを成型する。このため、材料費のみならず、加工のための費用が大きい。これを解決するため、例えば、黒鉛に樹脂を混合し、加熱圧縮成型や射出成型によりセバレータを完成する方法がある。この方法では成型が容易であるので前記緻密黒鉛の切削加工に比較すると、格段にコスト低減を図ることができる。

【0004】 一方、金属系は、セバレータに要求される機能の一つである反応ガス（燃料ガスと酸化剤ガスの総称）不透過性を満足し、熱伝導性や電気伝導性は金属の種類により大小の差はあるが、一般に黒鉛より大きい。また、金属の持つ強度、靱性、延性は黒鉛材料よりも優れており、構造材としての機能や、被加工材としての機能でも優れている。

【0005】 セバレータとして使用する金属が、汎用金属であれば材料の入手が容易で、かつ、材料費も安価である。そのため、黒鉛と樹脂を混ぜて成型するセバレータよりも、一層のコスト削減ができると期待されている。

【0006】 しかし、こうした金属は、腐食され易いという欠点を有しており、白金や金などの貴金属を除くと、殆どの金属は腐食に対する危険性がある。固体高分子電解質型燃料電池は温度70℃前後で運転され、燃料極側のセバレータは、水素ガスの他に、二酸化炭素ガスと微量の一酸化炭素ガスが、加湿成分の蒸気（水分を含むことがある）との混合体に曝される。もう一方の空気極側のセバレータは、蒸気や水分を含む空気に曝される。

【0007】 普通、金属がステンレス鋼以上の耐食性を有していれば、こうした環境下で腐食されることは無いが、電池特有の分極と云う現象がセバレータに課せられる。これは電極とセバレータとの間で電氣的導通があるためで、電位の異なる材料が電氣的に接触すると、電気化学反応の強さ（反応速度の速さ）や面積に応じて分極される。このとき、セバレータと電極の間にはイオン導電性が必要となる。

【0008】 イオン導電性をつかさどる物質は、主に、凝結している水であると考えられる。セバレータと電極との間に水が連結して存在するとイオンの通り道が形成される。セバレータ表面から電極までの最短距離が数百 $\mu m$ と短く、かつ、温度が高いため、例え純水であっても*i*Rドロップは数十mV程度となるため、セバレータを分極させるに十分な電位が印加され得ると考えられる。

【0009】 セバレータが分極し、その結果、電位が金属の活性態域や過不動態域に当たると金属の腐食が速まり、セバレータと拡散層との接触抵抗が増大したり、あ

るいは、腐食生成物がイオンとなって電解質膜に捕捉され、その結果、イオン交換膜のイオン導電性を低下させることがある。

【0010】セバレータが分極された先の電位が不動態域であった場合、腐食の発生は非常に少ないが、不動態皮膜が成長する。通常の不動態皮膜は水酸化物やオキシ水酸化物、あるいは、酸化物等で構成されている。これら化合物の殆どは電気伝導性に乏しいため、金属セバレータの不動態皮膜が厚く成長するに伴って電気抵抗が増大し、電池性能の劣化につながる。金属の耐食性は不動態皮膜によって維持されるのであるが、これがかえって性能劣化を引き起こす原因ともなっている。

【0011】上記のような背景から金属セバレータを用いた場合の高抵抗化防止や腐食防止に関する検討が数多くなされている。

【0012】セバレータではないが、特許第3211378号（または、特開平4-159227号公報）では拡散層としてニッケル、アルミニウム、銅などの発泡金属を用い、これに白金、金などの耐食性材料をコーティングしている。

【0013】特許第2953555号（または、特開平6-92637号公報）の二極板（セバレータ）ではアルミニウム、チタン、ジルコニウム、ニオブ、タンタルおよびその合金、あるいは、ステンレス鋼、高合金鋼、ニッケル-クロム合金製で、その表面に導電性材料を被覆している。

【0014】特開平8-190883号公報ではステンレス鋼製あるいはチタン合金製の波板セバレータに、貴金属層を形成し抵抗の増大を抑えている。特開平8-22237号公報では、金属セバレータの表裏面に多数の突起を配し、その表面には電気伝導性のコーティングが施されている。特開平9-298064号公報では、金属上に撥水層を形成し、この撥水層を金めっき層等としてある。

【0015】特開平10-228914号公報では、ステンレス鋼等の金属の電極との接触する面に、0.01~0.06 $\mu$ mの金めっき層を形成している。特開平10-255823号公報では、アルミニウムあるいはチタンを80重量%以上含む金属に導電性炭素材料を形成している。同じく特開平11-162479号公報には、導電性セラミクスを分散して含む金属皮膜を形成している。

【0016】特開平11-345618号公報では、ステンレス鋼基板上に導電性塗膜を3~20 $\mu$ m形成し、この塗膜がグラファイトとカーボンブラックとの混合粉末としている。特開平11-144744号公報では、ステンレス鋼基板上にカーボンを分散させた塗料を塗布し、圧延後これを加熱処理してカーボン層を形成している。

【0017】特開2000-036309号公報では、

金属にフッ化黒鉛粒子と貴金属とを複合めっきした構成としている。特開2000-123850号公報では、ステンレス鋼あるいはチタンならびにチタン合金のいずれかに貴金属めっき層を設けた構成としている。特開2000-164228号公報では、ステンレス鋼、銅、アルミニウム、チタンとこれらの合金あるいは複合材料のセバレータ上に複数の層を形成し、耐剥離性、導電性、耐食性を得ている。

【0018】特開2000-260441号公報では、金属のガス流路板（セバレータ）のうち、拡散層と接触する部位に導電性粒子を配置し、この導電性粒子の硬さをセバレータより硬くし、酸化皮膜を破って導電性パスを形成している。特開2000-353531号公報ではチタン、アルミニウム、クロム、銅およびこれらの合金、ステンレス鋼等の金属窒化物層を形成している。

【0019】また、特開平2000-155742号公報では、金属の表面に陰イオン捕捉物質を含む陰イオン捕捉層を形成し、腐食性物質が金属に到達する前に陰イオン物質を捕捉し腐食を防止するようにしている。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】前記従来技術は、主として金属の表面に被覆層を形成して耐食性の向上を図ったものである。これらは金属の耐食性を確実に向上させ、金属単体で使用したときより電池の発電寿命を延長させることが可能であった。しかし、製造工程が複雑となり連続生産が困難であったり、あるいは、耐食性の向上効果が大きくても材料費が高いなどからコスト高となる。

【0021】また、低コストで高耐食化が可能なものであっても、効果の持続性が足りないことがある。

【0022】例えば、一般に要求されている電池の寿命は、車載用では5,000時間以上、家庭用または分散電源用では40,000時間から90,000時間とされている点を考えると、より十分な耐食性の付与が必要であり、これらが課題となっている。

【0023】被覆層による防食および高抵抗化防止機能を長時間にわたって持続させるためには、被覆層を透過する水や空気を遮断することが重要と考えられる。

【0024】本発明の目的は、金属セバレータの高抵抗化と腐食を防止し、長時間にわたって安定な発電を可能とし、低コストの固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータを提供することにある。

【0025】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成する本発明要旨は次ぎのとおりである。

【0026】(1) 固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータが1種類以上の金属からなる金属層で形成されており、該金属層の一部あるいは全体が導電材と樹脂との混合物からなる被覆層により被覆されており、該被覆層はカップリング剤、または、酸素・水捕捉剤の少

なくとも1つを含むことを特徴とする固体高分子電解質型燃料電池の金属セパレータにある。

【0027】(2) 前記カップリング剤がシラン系、チアネート系、アルミネート系カップリング剤の1種以上からなる。

【0028】(3) 前記被覆層がポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化エチレン、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィドおよびこれらの共重合体から選ばれた1種以上で構成した金属セパレータにある。被覆層によって耐水性、耐熱性および寿命向上に優れたものを得ることができる。

【0029】(4) 前記被覆層の金属層と接する前記樹脂が金属との親和性に優れるフェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィドあるいはこれらの混合体で第一層が形成され、該第一層の上面にはポリフッ化ビニリデン、ポリ塩化ビニル、ポリフッ化エチレン選ばれた種以上の樹脂で第二層を形成されている金属セパレータにある。

【0030】(5) 前記酸素・水捕捉剤がアルミニウム粉体、チタン粉体、ジルコニウム粉体、タンタル粉体、ニオブ粉体少なくとも一種で構成される金属セパレータにある。

【0031】(6) 前記被覆層の表面が撥水处理し、該撥水層で被覆層への水や空気の入りを遮断した金属セパレータにある。

【0032】(7) 前記金属セパレータを形成する金属層がステンレス鋼、ニッケル、ニッケル基合金、チタン、チタン基合金、ニオブ、ニオブ基合金、タンタル、タンタル基合金、タングステン、タングステン基合金、ジルコニウム、ジルコニウム基合金の少なくとも1つの金属が金属層の最外表面を形成した金属セパレータにある。

【0033】(8) 前記被覆層は、黒鉛または非晶質炭素材料を含む導電材と、水に対する臨界表面張力( $\gamma_c$ )が30 DYN/CM以下の樹脂を含む撥水性導電層を形成し、被覆層への水の浸入を阻止した金属セパレータにある。

【0034】

【発明の実施の形態】まず、最初に金属セパレータ材料として適する材料の選定を試みた。その選定手法としては室温、硫酸水溶液中における浸漬試験による試験前後の重量変化、30℃における硫酸(pH約1.2)および硫酸ナトリウム水溶液中(pH約6.8)における分極曲線から求められる電流密度、および、70℃における硫酸ナトリウム水溶液中における定電位保持試験による電流密度と溶出金属量を用いた。

【0035】セパレータが暴露される実際の電池環境は不明な点が多いが、上記試験により材料間の耐食性について相対比較することが可能と考えた。

【0036】純金属類について上記試験を実施した結果、次の知見が得られた。硫酸水溶液中における耐食性の挙動は大きく3つに分類される。

【0037】分類1：アノード極、カソード極のいずれでも耐食性に優れる、

分類2：アノード極で耐食性に優れる、

分類3：アノード極、カソード極どちらも耐食性が劣る。

【0038】上記分類1に属する金属元素は、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、タングステン、金、白金、鉛、ケイ素、黒鉛である。

【0039】これらは、分極曲線終了後の試験溶液や定電位保持試験の試験溶液にはこれら金属成分が含まれておらず、電極や電解質に対し、悪影響を及ぼす可能性は少ないと期待される。しかし、分極時にはある程度の電流が流れるので、この電流は殆どが皮膜成長に使用されたと考えられる。

【0040】上記金属は、金などの貴金属を除くと殆どがバルブ金属である。従って、耐食性はよいものの、時間が経つにつれ金属の面抵抗が上昇する懸念がある。実際にチタンの場合は、初期の面抵抗が0.3 mΩ・cm<sup>2</sup>ものが、数十時間で100 mΩ・cm<sup>2</sup>オーダまで上昇した。従って、貴金属を除くこれらの金属も何らかの表面処理を施す必要がある。

【0041】一般に耐食性金属と云われているステンレス鋼は広く使用されている金属であり、安価で、しかも加工性に優れている。そのため、セパレータ用材料として期待されるが、特に、カソード極電位域での耐食性が乏しかった。ステンレス鋼はその成分であるクロムやニッケルが、高電位域で溶解するためと考えられる。実際に定電位保持試験後の試験溶液中には、ステンレス鋼の構成元素イオンが検出された。純クロムや純ニッケルは、燃料電池のカソード電位域で丁度、過不動態域に相当する。従って、これらクロムやニッケルを主要構成成分とするステンレス鋼(特にオーステナイト系)もカソード電位域で電流が大きくなり、溶解量も増えたものと考えられる。

【0042】上記から、高クロム、ニッケルステンレス鋼、例えば、SUS309SやSUS310Sは、SUS304より耐食性に乏しかった。

【0043】その他にモリブデンは、高耐食化を付与する元素としてステンレス鋼に添加されているが、モリブデンは硫酸水溶液環境で全く不動態化を示さなかった。従って、モリブデンが添加されているSUS310番台の合金では、ほんの僅かではあるがSUS304より耐食性が劣っていた。添加元素としての銅は、モリブデンと同じであった。

【0044】同様の理由でニッケル基合金もカソード極側での耐食性が乏しい。塩酸や硫酸などの強酸性溶液を扱う化学プラントでは、ニッケル基合金が構造材料とし

て使用されているが、燃料電池環境では使用が難しいと考えられる。

【0045】但し、これらの材料はアノード極電位域で優れた耐食性を示したので、表面処理によって耐食性を向上できる可能性がある。

【0046】材料の価格や耐食性を勘案すると、総合的にはオーステナイト系のSUS304鋼やSUS316鋼、フェライト系のSUS430が優れている。耐食性に限ると2層ステンレス鋼(SUS329等)が優れており、材料費が低減できればこの材料も有望である。その他にチタンはSUS304鋼より約1桁高価格であるが、チタンの薄層を安価な金属に被覆する複合金属材料とすることで安価となるので、期待できる金属である。

【0047】以上のことから、金属単体としてセバレータに使用できる金属は貴金属以外は困難である。貴金属を使用することは経済上から論外なので、その他の金属に対して電気抵抗の上昇を抑えたり、耐食性を付与するなどの何らかの表面処理が必要である。

【0048】次に各種表面処理法について検討した。なお、試験方法として、表面処理層の効果を迅速に判断するため、耐食性に乏しい炭素鋼(SS400)に各種表面処理法を適用し、分極曲線と定電位浸漬試験(単純浸漬試験も実施)を通して防食機能を評価した。

【0049】めっき法ではクロムめっき、ニッケルめっき、金めっきなどが代表的であるが、前記のように、クロムやニッケルは耐食性に乏しいため、電解金めっきを採用した。その結果、めっきを2回に分け、めっき層の厚みを0.1μm以上まで厚くしないとピンホールを無くすることができず、十分な耐食性が得られなかった。また金めっきは前処理等のプロセスが多くなる上、コスト高となる。

【0050】導電性セラミクスを、イオンブレーティングやスパッタリングなどのドライプロセスで成膜した材料も満足の耐食性が得られなかった。膜がポーラスであると云う他に、使用するセラミクスによってはセラミクス自身が電気化学反応で変化し、溶解することがあった。

【0051】次に、表面処理法として導電性塗料の塗布を試みた。黒鉛などの導電材を樹脂バインダと共に混合した塗料を炭素鋼に塗布したところ、これが最も防食効果と抵抗上昇抑制効果が高かった。

【0052】この方法は、金属表面に塗料を塗布するだけなのでコストアップが最も小さい。しかし、塗料塗布も完全に防食することはできなかった。その原因を調べたところ、導電材を含まない樹脂塗料のみではピンホール直下の金属層が腐食するだけであるのに、導電材を含むと、金属全体がほぼ均一に腐食されていた。さらに詳細に調べた結果、樹脂と導電材との界面を通して、水分が金属表面に到達したためと推定された。

【0053】なお、本発明では、上記を解決するために

樹脂と導電材との結着性の向上に、カップリング剤を新たに添加した。カップリング剤は、導電材と樹脂との接着性を高め、導電材と樹脂の境界層を通る水のバスを封じることができる。特に、導電材として炭素系材料を用いた場合、炭素の表面に存在する-OH基とカップリング剤が化学結合し易いため、その効果が大きい。

【0054】カップリング剤を添加するもう一つの利点は、金属基板と塗布層との接着力が増し、耐剥離性が向上する。同様に金属への着き回り性もよくなるため、プレス加工セバレータに効果的である。

【0055】プレス加工したセバレータでは、R部やエッジ部が存在する。このような部位に塗料を塗布すると塗膜の厚さが薄くなり、この部位での腐食が優先的に発生する場合があった。しかし、カップリング剤の添加で着き回り性が向上するため、R部やエッジ部でも耐食性を維持することができ、特に、金属との濡れ性が悪いフッ素系バインダの、R部やエッジ部に対する効果が顕著であった。

【0056】導電性塗料のもう一つの問題は、樹脂自身を透過する水分や酸素ガスである。先に樹脂バインダだけを塗布した金属は、ピンホール直下だけが腐食されると記述したが、試験時間が数百時間から数千時間のオーダーに達すると、下地の金属が全体的にうっすらと茶色に変色してくる。これは樹脂バインダを透過する水分や酸素ガスに起因すると考えられる。

【0057】本発明では、塗膜を透過する水分や酸素ガスを捕捉する化学物質を導電性塗料に添加し、金属表面に到達するこれら水分や酸素ガスを極力低減させた。

【0058】この捕捉物質としてはアルミニウム、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブなどの、酸素や水分との親和性が良い化学物質を選ぶことができる。特に、アルミニウムは水分や酸素ガスと反応して水酸化物や酸化物へ変化し易く、反応性生物が皮膜として金属表面に留まっている。上記金属はバルブ金属であり、これら金属の共通した特徴である。これらは溶解成分を放出しないため、電極や電解質膜へ悪影響を及ぼすことが無い。但し、皮膜が成長するに従って効果は次第に薄れてくるが、基板金属の高抵抗化を暫くの間、防止することができる。

【0059】この効果の他に、被覆層を通過する水や酸素が少なければ、そのまま金属の状態を保っているのので、導電材としての役目も果たし、セバレータの低抵抗化にとって有効に働く。

【0060】さらに水分を塗料塗布層に進入させないように塗布層表面を撥水化処理する。これによって塗料塗布層に進入する水分を少なくでき、基板金属の防食と高抵抗化防止を図ることができる。

【0061】〔実施例1〕本実施例を図表を用いて説明する。本実施例では被覆層は導電性塗料を用いて形成した。

【0062】数種類の導電性塗料を調製した後、各種金属の上に調製した塗料を塗布し耐食性試験を行った。耐食性は70℃、0.05M硫酸ナトリウム水溶液中(pH約7)における単純浸漬試験と定電位保持試験により、溶出金属量から判定した。なお、定電位保持試験では、腐食を加速するために燃料電池のカソード極に相当する電位より若干高め(1.0V VS. SHE)を選んだ。

【0063】導電性塗料ならびに試験片は次の方法で調製した。

【0064】導電材：2000℃で焼成した平均粒径が3μmの黒鉛粒子およびカーボンブラックの混合体とした。これら導電材の体積が乾燥後の被覆層に占める体積率が50%（樹脂分50%）になるように調製した。

【0065】塗料：上記導電材に、それぞれポリフッ化ビニリデン(PVDF)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリフッ化エチレン(PTFE)、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール、ポリカーボネート(PC)、ポリフェニレンスルフィド(PPS)と溶媒とを加え、ボールミルを用いて5時間混練した。比較のためにポリビニルブチラール、ポリビニルアルコールおよびポリスチレン樹脂についても検討した。

【0066】金属基材：導電性塗料のみの効果を調べる目的では、腐食され易いSS400の直径3mmφ×長さ200mmの丸棒にディップコートで被覆した。これを垂直に立て、電気炉で乾燥して試験片とした。但し、SS400丸棒試験片は、塗布の先立ちエメリー紙#1000まで乾式研磨し、アセトンで脱脂したものを用いた。

【0067】本試験に先立ち、表面の粗さと導電性塗料との密着力を検討したところ、表面が粗いほどフッキング効果が高まり、若干耐剥離性が向上したが、大きな差

はなかったので表面粗さは一定とした。

【0068】その他に、塗料乾燥後の塗膜厚さは重力の影響を受け、上端から1cmの部位における膜厚が薄くなっていることが分かったので、この部位はシリコン樹脂で被覆した。

【0069】導電性塗料の防食効果が得られた塗料については、SUS304鋼およびチタンにも塗布し、1,000時間の長時間浸漬試験を行った。

【0070】カップリング剤：塗料の樹脂がフッ素系樹脂の場合、フッ素系シランカップリング剤を用いた。その他の樹脂はアミノ系シランカップリング剤を用いた。

【0071】水素・水捕捉剤：平均粒径10μmのアルミニウム粉末を用いた。アルミニウム粉末を塗料に添加する際は、不活性ガス雰囲気中で行った。添加量は乾燥後の体積率が10vol%となるように調製した。

【0072】撥水層：ポリフッ化エチレン(PTFE)系の材料を用いた。

【0073】図1は、本実施例の試験片の断面構造を示す模式断面図である。金属層1はSS400からなり、被覆層2は導電材3に黒鉛、そして、水・酸素捕捉剤4はアルミニウム粉体により構成されている。

【0074】上記の試験片を腐食評価試験に供した。その試験片とその構成および評価結果を表1に示す。表1中の相対鉄溶出速度は次のようにして求めた。定電位浸漬試験において、一定時間後(100時間または1,000時間；腐食速度が速い試験片は100時間で試験終了)の試験溶液中における鉄の濃度を、ICPで分析し、これを溶出速度に換算した。さらにNo.3の試験を1としたときの相対値で表した。

【0075】

【表1】

表 1

No	金属層	被覆層					相対鉄溶出速度	塗料溶媒
		導電材	樹脂	カップリング剤	水・酸素捕捉剤	撥水化		
1	SS400	無し	無し	無し	無し	無し	1000-5000	—
2	SS400	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	無し	無し	無し	10	N-メチルピロリドン
3	SS400	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	フッ素系	無し	無し	1	N-メチルピロリドン
4	SS400	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	無し	アルミニウム	無し	5-8	N-メチルピロリドン
5	SS400	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	フッ素系	アルミニウム	無し	0.5	N-メチルピロリドン
6	SS400	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	フッ素系	アルミニウム	有り	0.4	N-メチルピロリドン
7	SS400	WC	ポリフッ化ビニリデン	フッ素系	無し	無し	0.5 (W/濃度)	N-メチルピロリドン
8	SS400	黒鉛	ポリフッ化エチレン	フッ素系	無し	無し	1	N-メチルピロリドン
9	SS400	黒鉛	フェノール樹脂	アミン系	無し	無し	5-10	イソプロピルアルコール
10	SS400	黒鉛	エポキシ樹脂	アミン系	無し	無し	10-20	イソプロピルアルコール
11	SS400	黒鉛	フェノール/エポキシ混合	アミン系	無し	無し	2-5	イソプロピルアルコール
12	SS400	黒鉛	フェノール/エポキシ混合	無し	無し	無し	10	イソプロピルアルコール
13	SS400	黒鉛	ポリフェニレンスルフィド	アミン系	無し	無し	50-100	—
14	SS400	黒鉛	ポリスチレン	アミン系	無し	無し	80-80	テトラヒドロフラン
15	SS400	黒鉛	ポリビニルアルコール	アミン系	無し	無し	120	エチルアルコール
16	SS400	黒鉛	ポリカーボネイト	アミン系	無し	無し	200	—
17	SUS304	無し	無し	無し	無し	無し	2	—
18	SUS304	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	フッ素系	無し	無し	検出せず	N-メチルピロリドン
19	SUS304	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	無し	アルミニウム	無し	検出せず	N-メチルピロリドン
20	SUS304	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	フッ素系	アルミニウム	無し	検出せず	N-メチルピロリドン
21	チタン	黒鉛	ポリフッ化ビニリデン	フッ素系	アルミニウム	無し	Ti検出せず	N-メチルピロリドン

被覆層2が無しのNo.1の腐食速度は非常に速いが、単純に黒鉛/PVDF被覆層を形成 (No.2) しただけで、腐食速度を1/100程度に低減することが可能である。

【0076】しかし、これだけでは不十分で、より高耐食化が必要である。No.3のカップリング剤を更に添加すると、腐食速度を更に1/10程度低減できる。No.9のポリフッ化エチレンも同等であった。

【0077】その他の非フッ素系樹脂では、No.12のフェノール/エポキシ混合系がフッ素系樹脂並みの耐食性が得られたが、これ以外のNo.10、No.11およびNo.15~No.17は、防食効果はあるもののフッ素系に比較すると劣る。中でもNo.15のポリスチレンやNo.16のポリビニルアルコールは、なにも被覆しないNo.1の1/10程度の効果でしかない。

【0078】樹脂5による耐食性の違いを表面張力の大ききから調べた。フッ素系樹脂の場合、樹脂5の表面張力は、水に対する臨界表面張力 ( $\gamma_c$ ) が30 DYN/

CM以下であり、樹脂5の表面張力が耐食性に影響を及ぼしていると考えられる。表面張力が大きいと水の撥水性が良好となり、被覆層2への水の浸入が小さくなると考えられる。フッ素系の樹脂5の多くは、水に対する臨界表面張力 ( $\gamma_c$ ) が30 DYN/CM以上であることから、フッ素系樹脂の被覆層2を有する試験片が、大きな耐食性の改善が図られたと推定される。

40 【0079】一方、フェノール樹脂のNo.10あるいはエポキシ樹脂のNo.11単独では、フッ素系樹脂の約10倍の腐食速度であったが、フェノール/エポキシ混合系のNo.12に耐食性の改善が見られた理由は、おそらくフェノール樹脂の水分の不透過性とエポキシ樹脂の金属との密着性による相乗効果のと考えられる。

【0080】次に、水・酸素捕捉剤の効果を調べると、No.5とNo.6の腐食速度の比較から分かるように、水・酸素捕捉剤4の効果は著しいものではないが、ある程度耐食性を向上させる効果がある。

50 【0081】導電材の影響として黒鉛を導電材3とした



No.3と、導電性セラミクスであるタングステンカーバイド(WC)を導電材3としたNo.7とを比較すると、タングステンカーバイドの方が耐食性が良い。しかし、試験後の溶液や被覆層2の状態を観察すると、タングステンカーバイドは試験液に溶解していることが分かった。これは、アノード反応によりタングステン酸イオンへ変化しているものと考えられる。この溶解を防ぐことができれば有望な材料である。

【0082】撥水層を被覆層2に形成したNo.6は、試験前の面抵抗値が他のものに比べて1桁大きかった。しかし耐食性の点では、撥水層が無いNo.5より僅かながら腐食速度が低くなっている。面抵抗値が低くなれば耐食性向上に対し効果的な手段となる。

【0083】以上から、フッ素系樹脂の導電性塗料が最も防食性能が高く、かつ、カップリング剤と水・酸素捕捉剤は耐食性改善に効果的であることが分かった。

【0084】次に、金属層1としてステンレス鋼のSUS304鋼を用いると、被覆層2が無いNo.18は相対腐食速度が2であった。これにポリフッ化ビニリデンとカップリング剤と水・酸素捕捉剤からなる被覆層2を形成すると、No.19~21が示すようにICPで検出できない(試験溶液の濃度にして2ppb以下)程度まで腐食速度が低下し、顕著な耐食性改善が図られていることが分かる。

【0085】金属層1をチタンとしたNo.22も同様である。特にチタンの場合、別途、行った面抵抗の変化を調べたところ、面抵抗の上昇率は10%程度であり、長時間の使用に耐え得ることが期待できる。

【0086】他の金属についても同様な効果が期待できる。前述したように各種耐食性の試験を実施した結果、チタンと同等の耐食性を有する金属にジルコニウム、タンタル、ニオブ、タングステン、金、白金、鉛、ケイ素(半導体)およびこれらの合金類があることが分かった。ステンレス鋼やチタンに代わり、これらの金属で金属層1を形成していても同様の効果が期待できる。

【0087】また、金属層1は一種類の金属である必要は無く、例えば、上記金属が金属層1の最外層を形成していればよい。鉄や銅あるいはアルミニウムと云った金属の耐食性は得られないとしても、廉価で加工性のよい金属を、上記金属で被覆すれば安価な材料とすることが可能である。

【0088】ここで云う最外層とは、反応ガス(燃料ガスと酸化剤ガスを総称)と接する面または電極(MEA)、あるいは、拡散層と接する面のことである。これらと接しない面に被覆する、しないは任意である。但し、一枚の金属をセバレータとして用い、その両面で燃料ガスと酸化剤ガスの流路を形成するタイプのものについては、両面を被覆する必要がある。

【0089】【実施例2】図2は、チタンおよびステンレス鋼を押出しプレスで直線流路を形成し、これに導電

性塗料を塗布したセバレータ6を備えた単電池発電試験セル7の模式断面図である。

【0090】単電池発電試験セル7は、ゴアテックジャパン製MEA(Membran Electrode Assembly; PRIMEA5510)8を、同社製の拡散層(CARBEL-CF)9の2枚で挟み、更に、セバレータ6で挟持している。

【0091】セバレータ6は肉厚0.2mmの板材で、発電面(拡散層9との接触面)が30mm×30mmで、この部位に直線流路が形成されている。さらに、このセバレータ6は緻密黒鉛製のホルダ10に納められている。

【0092】セバレータ6の流路断面は台形で、拡散層9と接触するリップの幅は1mm、溝の開口部幅は2mm、流路深さは0.5mmである。このセバレータ6は、ステンレス鋼(SUS304鋼)の表面全体に被覆層2がディップコート法で形成されている。チタンの場合は、拡散層9と接するリップ面だけにスクリーン印刷法で被覆層2を形成した。

【0093】上記被覆層2は図1に示すように、樹脂5がポリフッ化ビニリデン、導電材3が平均粒径3mmの黒鉛とカーボンブラックの混合体、カップリング剤はフッ素系シランカップリング剤、水・酸素捕捉剤4は平均粒径10μmのアルミニウム粉末で構成されている。

【0094】被覆層2に占める導電材3の体積率は50%、水・酸素捕捉剤4は10%で、被覆層2の厚みは約40μmである。

【0095】これらにより形成された単電池発電試験セル7の連続発電試験を実施した。発電試験条件はセル温度70℃、アノードおよびカソード加湿温度70℃、電流密度0.5A/cm<sup>2</sup>とし、出力電圧の経時変化を観察した。なお、燃料ガスには常圧の純水素を、また、酸化剤ガスには乾燥空気をを用いた。

【0096】その結果、セバレータ6がチタンの場合、試験開始初期の電圧が0.68Vであった。比較のために測定した機械切削緻密黒鉛製セバレータと比較すると、チタンでは約0.2Vほど低い値であった。これはセバレータ6の抵抗が緻密黒鉛より大きいためである。

【0097】また、初期電圧は黒鉛セバレータ製より低いものの、チタンセバレータでは連続発電時間1,000時間の時点で電圧低下率が-15mV/1,000hであり、5,000時間以上の寿命と見做すことができる。

【0098】被覆層2を形成していないチタン製セバレータ6を用いると、初期の電圧が0.6V以下で、電圧低下率は-1,000mV/1,000hであった。分解後のセバレータ6の表面は、全体的に薄紫色の干渉色に変化しており、チタンの皮膜が成長して抵抗が増加したことが、大きな低下率を招く要因と考える。

【0099】ステンレス鋼では、更に電圧低下率が大き

く $-1,200\text{ mV}$ であった。分解後のリブ表面は全面腐食の様相を呈していた。

【0100】セバレータ6としてステンレス鋼を用いた試験では、初期の電圧がチタンとほぼ同じであるが、電圧低下率が $-200\text{ mV}/1,000\text{ h}$ 以下であった。試験後のセバレータ6を観察したところ、拡散層9と接触しているセバレータ6のリブのエッジ部が腐食されていた。

【0101】セバレータ6を切断し腐食箇所の断面を観察した結果、エッジ部位での塗膜厚さが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下になっていることが分かった。樹脂5がフッ素系のポリフッ化ビニリデンは金属との濡れ性が悪く、エッジのようなR部分で被覆層2が耐食性を付与するだけの十分な厚みとなっていないことが分かった。

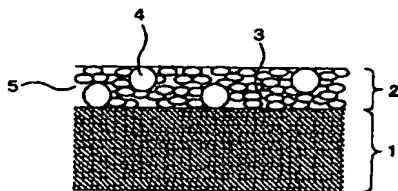
【0102】そこで、金属との濡れ性に優れるフェノール樹脂/エポキシ樹脂混合体で構成する導電性塗料を、まず最初に塗布して第一層を形成し、その後、ポリフッ化ビニリデンの塗料を塗布して第二層を形成した。同じ連続発電試験を実施した結果、電圧低下率は $-30\text{ mV}/1,000\text{ h}$ まで改善することができた。

【0103】本実施例では、導電材やカップリング剤、水・酸素捕捉剤4および樹脂5には代表的なものを例として用いたがこれに限定されない。

【0104】カップリング剤は、導電材の種類によりシラン系の外、チアネート系、アルミネート系を選ぶこともでき、同様な効果が期待できる。水・酸素捕捉剤4については、本実施例ではアルミニウム粉末を用いたが、アルミニウムと同様の挙動を示す他のバルブ金属類、例\*

【図1】

図 1



\*例えば、チタン、ジルコニウム、タンタル、ニオブであっても同じ効果が得られ、また、粉体にしなくて、板状や塊状であってもよく、形状は問わない。更に、同じ効果が期待できる化学種であれば、上記の金属に限らず無機化学物質、有機化学物質であってもよい。

【0105】本発明は、いかなるセバレータのタイプ、形状にも適用できる。さらに、拡散層9あるいは集電材（カレントコレクタ）に金属を用いている場合にも適用することができる。

10 【0106】

【発明の効果】本発明によれば、形成した被覆層と導電材との密着力が向上し、被覆層を透過する水や酸素の透過を抑制することができる。更に、被覆層に水・酸素捕捉剤を添加したことにより導電層を透過する水や酸素を捕捉することができ、これらの効果により、長期わたり金属層の耐食性を保持し抵抗増大を抑制した固体高分子電解質型燃料電池の金属セバレータを提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】実施例1の試験片の断面構造を示す模式断面図である。

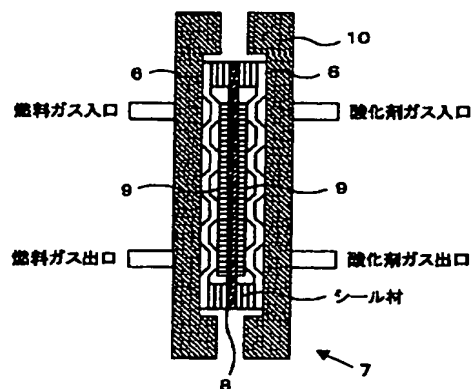
【図2】実施例2の導電性塗料を塗布したセバレータを用いた単電池発電試験セルの模式断面図である。

【符号の説明】

1…金属層、2…被覆層、3…導電材、4…水・酸素捕捉剤、5…樹脂、6…セバレータ、7…単電池発電試験セル、8…MEA、9…拡散層、10…ホルダ。

【図2】

図 2



## フロントページの続き

(72)発明者 斉藤 幸雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 山田 範雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 東山 和寿

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内Fターム(参考) 5H026 AA06 BB04 CC03 CX05 EE02  
EE05 EE06 EE08 EE17 EE18  
EE19 HH09